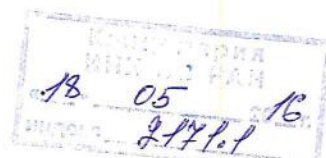


ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертационную работу Сараева Андрея Александровича
“Природа автоколебаний в реакциях каталитического окисления легких алканов (метан, пропан) на никелевом катализаторе”,
представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа А.А. Сараева посвящена изучению *in situ* кинетики колебательных процессов и состояния катализатора в реакциях гетерогенного каталитического превращения (окисления) легких углеводородов на никелевом катализаторе. Выбранные системы представляют большой интерес с точки зрения технологии получения ценного сырья для химического синтеза из природного и попутных газов. Автоколебания в данных реакциях имеют как фундаментальное, так и прикладное значение для понимания этого интересного и все еще явно недостаточно изученного явления, физико-химических основ каталитических процессов в целом и конкретных, практически важных систем, поэтому актуальность проведенного исследования не вызывает сомнений.

Диссертация содержит 132 страницы, в том числе 5 таблиц, 38 рисунков, в том числе 1 рисунок в приложении, списка использованной литературы из 138 источников. Структурно диссертация состоит из списка сокращений, введения, четырех глав, и разделов, озаглавленных «Основные результаты и выводы», «Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы», списка литературы, благодарности и приложения 1. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость выполненной работы, положения, выносимые на защиту, приведены другие требуемые общие данные о диссертации. В литературном обзоре (глава 1) подробно рассмотрены проведенные ранее исследования и выявленные закономерности автоколебательных явлений в гетерогенном катализе, большей частью на примере реакции окисления оксида углерода. В разделе 1.3 дана, видимо, практически исчерпывающая сводка работ, изучавших автоколебания в реакциях окисления алканов, в основном, метана. Критически проанализированы полученные результаты, использованные методы и предлагавшиеся механизмы возникновения колебаний. Отдельно рассмотрены результаты, полученные с использованием синхротронного излучения. В заключении к главе 1 оценивается современное состояние исследований, подчеркивается необходимость использования методов *in situ*, ставятся цели, и обосновывается выбор систем и методов диссертационного исследования. Литературный обзор оставляет очень хорошее впечатление, и показывает знание фактического материала и ясное понимание автором проблем данной области.



В главе 2 «Экспериментальная и методическая часть» приводятся физические и методические основы использованных методов исследования - рентгеновской дифракции и рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), масс-спектрометрии, и других, описаны экспериментальная установка для изучения кинетики процессов, оборудование и методики проведения *in situ* экспериментов.

Полученные автором экспериментальные результаты разделены на две главы – исследование каталитического окисления метана и окисления пропана. Глава 3 описывает исследования окисления метана в осциллирующем режиме на никелевом катализаторе при общем давлении в реакторе, равном атмосферному. Было установлено, что переходу к осциллирующему режиму предшествует индукционный период, во время которого скорость реакции постоянна во времени и низка, а установление автоколебаний сопровождается формированием высокопористой поверхности катализатора. Изучено влияние соотношения реагентов на параметры колебаний – период, амплитуду, форму временных зависимостей скорости и степени конверсии реагентов, выхода продуктов, температуры катализатора. В отдельных сериях экспериментов состояние катализатора изучено с помощью *in situ* РФА на станции «Прецизионная дифрактометрия» Сибирского центра синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН). В экспериментах вполне убедительно показано, что периоды высокой активности катализатора совпадают с его восстановлением до металла, а низкой – с образованием оксида никеля NiO. В разделе 3.4 детально анализируется форма осцилляций и выделяется не менее четырех участков (стадий) с различными тепловыми эффектами и выходом продуктов. На основании полученных автором и привлечением некоторых литературных данных предлагается феноменологическая модель, объясняющая механизм возникновения и тонкие детали осцилляций. Представлены, в частности, доказательства, что осцилляции обусловлены не только окислением и восстановлением никеля, но и периодическим образованием и сгоранием углеродных отложений, блокирующих поверхность катализатора.

В главе 4 изложены результаты изучения реакций окисления пропана, которые проводились при абсолютном давлении 0.5 мбар в камере «высокого давления» фотоэлектронного спектрометра станции ISISS центра BESSY II (Берлин). Показано, что продолжительность индукционного периода, связанного, как обоснованно предполагается, с формированием развитой морфологии поверхности никелевой фольги, увеличивается на порядок из-за низкого давления реагентов. Как и для каталитического окисления метана, определено влияние соотношения реагентов на период осцилляций, изменения температуры катализатора и т.п., в несколько меньшем объеме исследований, что, понятно, связано с ограничением времени доступа на установку центра СИ. Изменения состояния катализатора в этой серии экспериментов изучено с помощью поверхностно-чув-

ствительной фотоэлектронной спектроскопии, которая в случае использования синхротронного излучения позволяет быстрое измерение спектров, то есть временное разрешение, и высокое спектральное разрешение. Установлено, что низкая активность катализатора коррелирует с высокой концентрацией кислорода на поверхности и переходом никеля в окисленную форму как во время индукционного периода, так и в режиме осцилляций. Карбида никеля на поверхности не обнаружено, а концентрации углерода, как правило, были низки. На основании полученных данных предложена модель возникновения автоколебаний, которая предполагает, в частности, образование двух промежуточных никельсодержащих фаз – дефектного, с большой концентрацией катионных вакансий оксида никеля при переходе от низко- к высокоактивному состоянию катализатора, и, при обратном переходе от высоко- к низкоактивному состоянию, - частично окисленного никеля и/или элементного никеля с растворенным кислородом.

В целом, диссертационное исследование хорошо спланировано, его отличают квалифицированное применение современных возможностей рентгеновской дифракции и фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения и масс-спектрометрии для анализа продуктов. Новизна и практическая значимость работы определяются тем, что в ней исследованы, фактически, впервые *in situ*, кинетика и механизм автоколебательных режимов конверсии и одновременно периодического изменения состояния никелевого катализатора в реакциях частичного окисления легких предельных углеводородов, как перспективного и пока недостаточного используемого сырья для химической промышленности. В качестве наиболее значимых результатов можно отметить определение параметров перехода от стационарного протекания процесса (при низкой активности катализатора) к осциллирующему режиму, в том числе необходимость развитой пористой поверхности никелевого катализатора. Надежно установлена взаимосвязь между временными областями активности катализатора и присутствием никеля в восстановленной форме, и низкой скоростью реакции и окислением никеля. Выявлены с высоким временным разрешением детали кинетики и изменения температуры катализатора, что позволило предложить хорошо обоснованные модели механизма возникновения и поддержания автоколебаний. Достоверность экспериментальных результатов, их интерпретация, основные положения, выносимые на защиту, и выводы сомнений не вызывают. Диссертация хорошо написана и оформлена. Содержание диссертации, автореферата, опубликованных работ полностью согласуются друг с другом.

По диссертации имеется ряд замечаний, вопросов и пожеланий.

1. Хотя автором показано критическая важность изменения морфологии катализатора в возникновении автоколебательного режима, это практически никак не объясняется и не отражается в дальнейшем при описании механизма осцилляций. Вскользь упоминается, что пористая структура, возможно, способствует

науглероживанию и блокировке катализатора при окислении метана, но при окислении пропана при низком давлении углерод, как можно понять, не образуется. Так какова же роль пористой структуры в автоколебаниях?

2. При всей практической важности изучаемых реакций, автоколебания найдены и исследованы в условиях с многократным избытком алканов, которые вряд ли реализуются в технологических условиях. Возможно, при изменении температуры, давления и других параметров можно было бы найти и более реалистичные условия?

3. Хотя интерпретация фотоэлектронных спектров возражений не вызывает, остается ощущение, что анализ спектров не полон, возможно, и потому, что автор ссылается на публикации 30-40-летней давности (ссылки 107, 134), а не на более современные работы (например, широко цитируемые статьи по обработке и интерпретации спектров оксидных соединений никеля и 3d-металлов Biesinger M.C. et al. Surf. Interface Anal. 2009. V.41. P.324; Appl. Surf. Sci. 2011. V.257. P. 2717). Так, возможно, разложение спектров Ni 2p окисленного катализатора на несколько химических компонент позволило бы извлечь больше информации о состоянии поверхности катализатора. К сожалению, в диссертации нет данных об отношениях Ni/O на поверхности. Не перепутаны ли обозначения спектров углерода на рис. 32? Почему углерод не удаляется полностью ионным травлением, но исчезает после контакта с реакционной смесью?

4. При общем высоком уровне изложения материала и качестве оформления диссертации, несколько выпадает в этом отношении глава 2, хотя, подчеркну, каких-либо сомнений в корректности экспериментов и достоверности результатов не возникает. Не уверен, что стоило при описании методов исследования (глава 2) в кандидатской диссертации столько внимания уделять элементарным основам рентгеновской дифракции (со ссылками на работы 1913 года) и фотоэлектронной спектроскопии, да еще и не всегда строго корректно. Некоторые детали эксперимента, оборудования и обработки результатов, которые принято приводить, в главе опущены или не полны. Например, при описании исследований на синхротронном излучении обычно указывают, на каком канале находится станция, режим работы накопителя, и т.п. Не совсем ясно, какие же спектры записывали при энергии возбуждающих фотонов 530 эВ («использовалось синхротронное излучение с энергией 530 и 1050 эВ», стр. 67), как проводилось разложение спектров, в частности, какие именно формы максимумов использовались («симметричная функция, полученная перемножением функций Гаусса и Лоренца», стр. 68 – неточная характеристика).

5. Имеются, хотя и в очень небольшом количестве, и другие опечатки и помарки в оформлении диссертации и автореферата. Не очень понятно, почему при цитировании номера ссылок даются не в порядке возрастания, как это принято, а из каких-то других соображений. Автор вроде бы придерживается требований ГО-

Ст. при оформлении списка литературы, но почему-то опускает точки в библиографических данных.

Сделанные замечания не снижают безусловно положительной общей оценки диссертационной работы как завершенного исследования, в котором решена существенная для физической химии гетерогенного катализа задача – на основании *in situ* исследований методами рентгеновской дифракции, фотоэлектронной спектроскопии, масс-спектрометрии установлены закономерности возникновения и предложены механизмы автоколебательного режима окисления алканов на никелевом катализаторе. Актуальность проведенных исследований, научная новизна полученных результатов и выводов, их практическая значимость, уровень апробации работы отвечают требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а А.А. Сараев, несомненно, заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
лаборатории гидromеталлургических процессов
ФГБУН Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения
Российской академии наук
660036, г. Красноярск,
Академгородок, 50, стр.24
Тел. +7 913 5864948, e-mail: yumikh@icct.ru.

Михлин Юрий Леонидович

12.05.2016 г.

Подпись Михлина Ю.Л. заверяю

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН
Кандидат химических наук



Е.А. Шор